

СИНТЕЗ АЛЛОТРОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА (КАРБИН, АЛМАЗ, ФУЛЛЕРЕН) ПУЧКАМИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

А.П. Семенов, И.А. Семенова

Отдел физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Россия
E-mail: semenov@pres.bsc.buryatia.ru

Рассмотрено применение источников ионов и электронов на основе магнетронного разряда с холодным полым и неохлаждаемым стержневым катодом с улучшенными физическими и общетехническими характеристиками для получения тонких пленок. Исследованы процессы выращивания тонких пленок углерода различных структурных модификаций пучками заряженных частиц при низких температурах и давлениях. Представлен новый подход к получению пленок, содержащих фуллерены и элементы примеси. Возможность такого подхода экспериментально показана на примере распыления пучком ионов Ag фуллереновых смесей C_{60} и C_{70} , синтезированных в плазмохимическом реакторе при давлении 10^5 Па и содержащих в качестве примеси один из элементов: Fe, Na, B, Gd или Se. Из порошков фуллереновых смесей распылением в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па ионным пучком выращены микронной толщины пленки, содержащие фуллерены. Показано нанесение пленок фуллеренов на поверхности $\sim 0,1$ м² взрывным испарением фуллеренов, сводящимся в пятно трубчатым пучком электронов при предельно высокой эффективности нагрева. Изучены фазовый состав, строение, морфология поверхности и автоэмиссионные свойства полученных тонких пленок методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии.

Введение

Нанотехнология, исследование наноструктурированных материалов и объектов являются приоритетными направлениями научно-технического развития [1,2]. Так, в США действует программа “Национальная нанотехнологическая инициатива”. Евросоюз недавно принял шестую рамочную программу развития науки, в которой нанотехнологии занимают главенствующие позиции. Министерство образования и науки РФ и РАН также имеют перечни приоритетных, прорывных технологий с приставкой “нано-”. Применение наноматериалов приводит к миниатюризации, снижению энергоемкости и материалоемкости. В силу действия различных причин (как чисто геометрических, так и физических) вместе с уменьшением размеров падает и характерное время протекания разнообразных процессов в системе, т.е. возрастает ее потенциальное быстродействие. Пока в серийно производимых компьютерах достигнуто

быстродействие (время, затрачиваемое на одну элементарную операцию) около 1 пс, и его можно уменьшить на несколько порядков величины в ряде наноструктур. Одним из перспективных материалов для создания на его основе наноструктур является углерод. Отличительная особенность углерода - способность его s- и p-валентных электронов образовывать гибридные (смешанные) электронные орбитали в различных пропорциях. Этим и объясняется многообразие его химических соединений. Аллотропия - это существование по крайней мере двух форм одного и того же элемента в твердом кристаллическом состоянии, которые отличаются пространственным расположением атомов [3]. Известно, что атомы углерода могут существовать в трех основных состояниях, соответствующих sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации их валентных орбиталей. Каждое валентное состояние характеризует определенную и единственную аллотропную форму: sp^3 -тип гибридной связи свойствен пространственному (трехмерному) поли-

меру углерода - алмазу; sp^2 -тип – плоскостному (двумерному) графиту; sp -тип – линейно-цепочечному (одномерному) карбину. Согласно этой классификации, фуллерены должны иметь нулевую размерность, поскольку их замкнуто-каркасные молекулы при нормальных условиях не образуют полимерных структур, а связаны лишь ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Таким образом, разделение углеродных форм и материалов в соответствии с типом гибридизации валентных орбиталей их атомов представляется наиболее простой и удобной схемой классификации. Согласно этой схеме, все многообразие форм углерода можно условно разбить на две группы: архетиповые аллотропные с целым показателем степени гибридизации (алмаз, графит, карбин) и переходные. Последние включают смешанные формы, содержащие структурные элементы всех архетиповых модификаций в различных комбинациях, и промежуточные формы с дробным показателем степени гибридизации (моноциклы, фуллерены, нанотрубки и др.) [3].

Алмаз широко используется для создания структур твердотельной микро-, акусто-, эмиссионной электроники [4] и изготовления абразивного и режущего инструмента. Такие свойства алмаза, как рекордно высокая теплопроводность 20–25 W/cm·K при 300 K, дрейфовая скорость насыщения носителей тока $2.7 \cdot 10^7$ cm/s, напряженность поля электрического пробоя $2 \cdot 10^7$ V/cm, твердость 10 по шкале Мооса, стойкость к потоку быстрых нейтронов $2 \cdot 10^{14}$ neutron/cm² и к γ -излучению $5 \cdot 10^5$ Gy позволяют использовать его в качестве элементной базы быстродействующей, радиационно стойкой электроники, сенсоров мощных потоков частиц и ионизирующих электромагнитных излучений, холодных электронных эмиттеров, теплоотводов, оптических окон, рентгеновских диафрагм, защитных просветляющих интерференционных покрытий солнечных элементов. Алмаз обладает наивысшей среди известных материалов скоростью распространения поверхностных акустических волн ~ 9 km/s, что

делает его перспективным для акусто-электроники. Возможность использования в качестве источника электронов алмазных материалов базируется на присущем им свойстве отрицательного электронного сродства, что дает возможность понизить порог эмиссии при изготовлении ненакапливаемых катодов устройств эмиссионной электроники.

Способность углерода образовывать цепочки –C–C–C– используется природой для создания биополимеров, а человеком – синтетических полимеров и разнообразных пластмасс. В 1985 г. Гарольд Крото (Великобритания), Роберт Керл и Ричард Смолли (США) обнаружили в парах графита, полученных его испарением под лазерным пучком, кластеры (или многоатомные молекулы) углерода [5]. Наиболее стабильными из них оказались C_{60} и C_{70} . Как выяснилось в результате структурного анализа, первый из них имел форму футбольного, а второй – регбийного мяча. Позднее их стали называть фуллеренами в честь американского архитектора Бакминстера Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции в виде многогранных сфероидов для перекрытия больших помещений. Шарообразные (или дынеобразные) молекулы имеют необычную симметрию и уникальные свойства. Все ковалентные связи в них насыщены, и между собой они могут взаимодействовать только благодаря слабым ван-дер-ваальсовым силам. При этом последних хватает, чтобы построить из сферических молекул кристаллические структуры (фуллериты). К каждой такой молекуле можно «привить» другие атомы и молекулы, можно поместить чужеродный атом в центральную полость фуллереновой молекулы, как в суперпрочный контейнер, или полимеризовать их, раскрыв внутренние связи, и т.д. Фуллерен представляет собой полую внутри высоко симметричную углеродную структуру, замкнутая поверхность которой образована правильными многоугольниками из атомов. Замкнутая молекулярная структура получила название атомного микрокластера. Уже найдены микрокластеры самых различных веществ, в том

числе железа и свинца. Микрокластеры – это новая фаза твердого тела с необычными химическими и физическими свойствами. Среди них главным является повышенная реакционная активность. Они легко захватывают атомы других веществ и образуют материалы с принципиально новыми свойствами.

Существующие сейчас массовые технологии производства практически достигли своих теоретических пределов и нуждаются в кардинальном обновлении. По пленочной технологии можно создавать не только сплошные или островковые покрытия, но и щетинообразные, с упорядоченным расположением нановорсинок одинаковой толщины и высоты. Они могут работать как сенсоры, элементы экранов высокого разрешения и в других приложениях. Основные методы создания тонкопленочных структур можно разбить на два больших класса, базирующихся на физическом (молекулярно-лучевая эпитаксия, технология пучков заряженных частиц) и химическом осаждении. Создание оборудования выращивания тонких пленок распылением ионными пучками сводится к разработке эффективных, повышенной надежности газоразрядных ионных источников, среди которых более технологичными выглядят конструкции на основе разрядов с холодным катодом [6,7]. Общепризнанная выгода использования разрядов с холодным катодом для получения распыляющих ионных пучков обусловлена предельно высоким ресурсом $> 10^3$ h горения разрядов на химически активных газах (ресурс прямонакального термокатада в таких условиях < 10 h), сравнительно низкой ценой извлеченного иона, достигаемой благодаря уменьшению подводимой к разряду мощности за счет экономии на накальной мощности. Не менее значимыми достоинствами являются рекордно высокая механическая надежность и экономичность конструкций, простота и удобство обслуживания. Эти преимущества, удовлетворяющие в достаточной мере требованиям, предъявляемым к общетехническим характеристикам технологических источников ионов, поз-

воляют расширить возможности процессов выращивания тонких пленок.

Значительные успехи в выращивании тонких пленок углерода различных структурных модификаций (алмаза, алмазоподобного углерода, карбина и фуллерена) достигнуты низкотемпературными вакуумными ростовыми процессами, которые основаны на распылении графита ионным пучком и воздействии на структуру углеродного конденсата либо ионным, либо электронным пучками и являются одним из развивающихся направлений применения газоразрядных источников ионов.

Методика эксперимента

В получивших применение плазменных источниках электронов и ионов на базе отражательного разряда с холодным полым катодом энергия, подводимая к разрядному промежутку, в основном выделяется на электродах и отводится соответствующей системой охлаждения. Использование этой энергии для повышения эффективности таких плазменных эмиссионных структур становится возможным благодаря размещению на оси разряда неохлаждаемого стержневого катода, при этом электродная структура отражательного разряда с полым катодом преобразуется в структуру электродов магнетронного разряда с полым катодом [8]. На рис.1 схематически представлена электродная структура магнетронного разряда с полым катодом, в которой катодный электрод накаляется в разряде до температур, достаточных для термоэлектронной эмиссии.

Схема электродов состоит из катода 3 с коробчатой полостью. На оси коробчатой полости соосно выходной апертуре установлен с зазором катодный стержень 2, диаметром 0.25–4 mm, который при измерении тока в его цепи электрически изолировался от полого катода 3, и образует зазор с отверстием в катоде 6. Стержень коаксиально охватывается цилиндрическим анодом 1 диаметром 18 и длиной 12 mm. Индукция осевого магнитного поля

0.1 Т создается в анодном цилиндре кольцевым магнитом 5. Через отверстие в отражательном катоде 6 осуществляется откачка рабочего газа. Оно также может служить эмиссионным каналом при исполь-

зовании разрядного устройства в качестве генератора плазмы плазменного источника электронов или ионов, либо эжекторным соплом выводящим поток атомарных частиц при использовании разрядной камеры

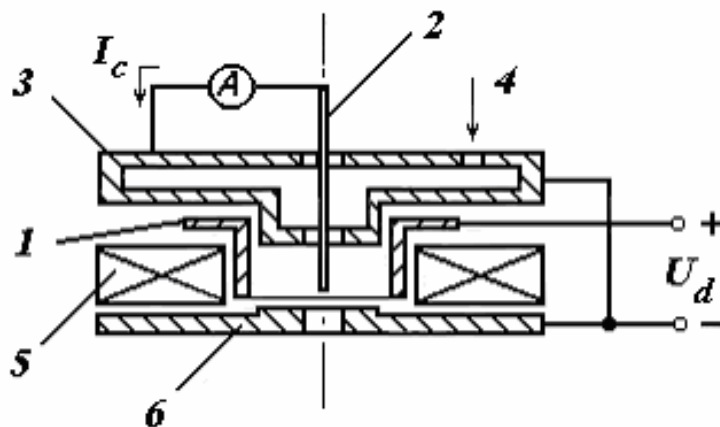


Рис. 1. Электродная схема магнетронного разряда с полым катодом: 1 - анод; 2 - стержневой катод; 3 - полый катод; 4 - напуск газа; 5 - магнит; 6 - эммиттерный катод

в генераторах атомарного водорода. Ионный источник на основе магнетронного разряда с полым катодом, общий вид которого показан на рис. 2, был введен в кон-

струкцию вакуумного поста ВУП-5, реконструированного для получения тонких пленок распылением ионным пучком (рис. 3).



Рис. 2. Общий вид источника газоразрядной плазмы

Устройство представляет собой вакуумную камеру 3 с окном для крепления ионного источника 1. Через осевое отверстие в ускоряющем электроде 2 пучок ионов поступал в рабочий объем и попадал на мишень 4. Диск мишени 4 имел

диаметр 30-50 мм и был размещен на охлаждаемом проточной водой держателе. Угол между нормалью к поверхности мишени и осевым направлением падения ионного пучка 45-60°. Расстояние от тор-

цевого среза ускоряющего электрода до поверхности распыляемой мишени составляло 40-70 мм. Молибденовая печь 5 с резистивным вольфрамовым нагревателем поддерживала температуру подложек в диапазоне 373-1473 К. Печь с

подложками размещалась вблизи ускоряющего электрода, причем ростовая поверхность подложек была параллельна распыляемой ионами поверхности мишени.

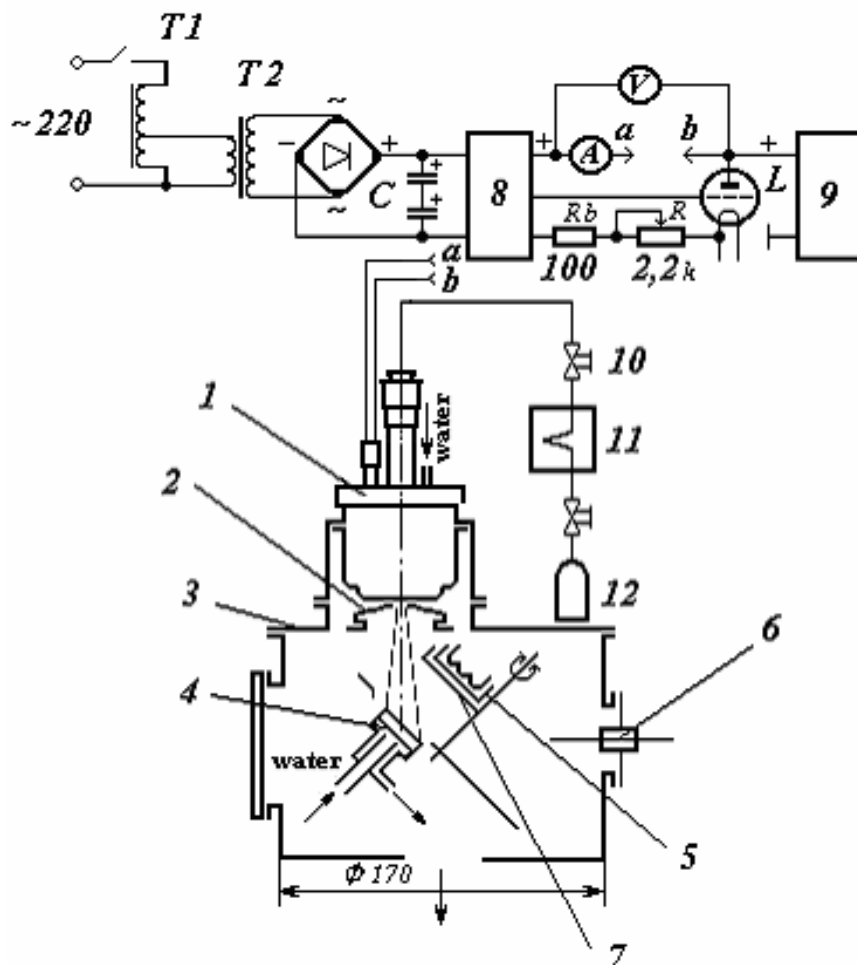


Рис. 3. Конструктивная схема устройства распыления ионным пучком: 1 - плазменный источник заряженных частиц; 2 - ускоряющий электрод; 3 - распылительная камера; 4 - держатель мишени; 5 - печь; 6 - механический привод; 7 - заслонка; 8 - стабилизированный источник тока разряда; 9 - высоковольтный выпрямитель; 10 - натекаль; 11 - расходомер; 12 - баллон с газом.

Рабочая камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} - 10^{-4} Па. Давление в рабочем объеме при наращивании пленок поддерживалось в пределах $(2-3) \cdot 10^{-2}$ Па.

Результаты экспериментов и обсуждение

Выращивание тонких пленок углерода реализуется на основе процессов двух

типов: физического распыления графита ионным пучком и воздействия на структуру углеродного конденсата мощным электронным пучком; наращивание тонких пленок углерода распылением и облучением одним широким ионным пучком.

Ростовые процессы первого типа осуществляются распыляющим ионным и облучающим электронным пучками [9]. На первой стадии тонкие углеродные пленки наращивали распылением графита марки

99.99 пучком ионов смеси аргона и водорода на кремниевые подложки при давлении $6.6 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре ростовой поверхности ≤ 673 К. Ток ионного пучка 5–10 мА, энергия ионов 4 keV. На второй стадии проводили облучение рентгеноаморфных тонких пленок углерода электронным пучком секундной длительности, обеспечивающим проведение разнообразных режимов нагрева. Мощность электронного пучка не превышает 100–200 W. Тонкие пленки алмазоподобного углерода выращивали распылением и облучением пучком ионов смеси аргона и водорода при температуре подложки 293 К. Пучок ионов наклонно падал на графитовую мишень и под углом 85–90° на ростовую поверхность. В процессе распыления одним широким ионным пучком при наклонном падении ионов на графитовую мишень и скользящем падении ионов на ростовую поверхность ионный пучок выполняет сразу две функции, распыляющего графитовую мишень и облучающего наращиваемую пленку скользящим падением ионов, таким образом достигаются необходимые условия выращивания тонких пленок алмаза, к которым относятся: проведение процесса при больших пересыщениях, обеспечивающих высокую вероятность образования алмазных зародышей, предотвращение образования как графитовой структуры так и перехода образовавшейся алмазной фазы в графит [10]. Условия нанесения пленок таковы, что основным фактором является рассеяние падающих ионов растущей пленкой, благодаря которому атомами отдачи на ростовой поверхности пленки могут создаваться сжимающие напряжения ~ 10 GPa, достаточные для образования алмазной фазы. В таком процессе участвуют два потока атомов. С одной стороны поток выбитых атомов углерода, падающих на подложку, где в результате их наращивания происходит движение ростовой поверхности с некоторой скоростью, определяемой плотностью потока. С другой, поток атомов углерода отдачи, возникающих от рассеяния ионов в глубине растущей пленки и движущихся к ее поверхности, создавая некоторую

предельную концентрацию междоузельных атомов, определяющих величину напряжений в растущем слое, соответствующую области стабильности алмазной фазы. Фазообразование, строение и морфологию поверхности тонких пленок углерода исследовали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku с $\text{Cu K}\alpha$ - излучением), спектроскопией комбинационного рассеяния света (спектрометр T6400TA of Dilor-Jobin Yvon-spx, использовалась линия 488 nm аргонового лазера) и атомно-силовой микроскопией (Digital Instruments, Nanoscope 3, contact mode, Si_3N_4 type). Электронные эмиссионные свойства углеродных пленок изучали методом измерения зависимости эмиссионного тока от напряженности приложенного электрического поля. Величина напряженности электрического поля в зазоре между анодом и катодом принималась равной $E = V/d$, где V - разность потенциалов между катодом и анодом, разделенными вакуумным промежутком толщиной d . Измерение эмиссионного тока выполнялось в вакууме $\sim 1.33 \cdot 10^{-4}$ Па при подаче импульсного напряжения частотой 50 Hz и длительностью импульса 30 μs . Толщина пленки ~ 50 nm, эмитирующая поверхность ~ 0.25 cm². Электрическое поле до ~ 5.6 kV прикладывалось между кремниевой плоской подложкой и плоским анодным электродом. Протяженность межэлектродного вакуумного промежутка эмитирующая поверхность пленки - анодный электрод составляла ~ 160 μm .

Полученные распылением и облучением пучками заряженных частиц тонкие пленки углерода были сплошными и имели толщину от 50 nm до 6 μm . При двустадийном выращивании распылением ионным пучком и облучением электронным пучком, в результате воздействия электронного пучка в тонкой углеродной пленке происходит кристаллизация гексагонального карбина. Карбин является линейной модификацией углерода на основе sp гибридизации углеродных атомов и обладает полупровод-

никовыми свойствами (ширина запрещенной зоны ~ 1 eV). На рис. 4 представлен спектр комбинационного рассеяния поликристаллической углеродной пленки толщиной 6 μm , полученной методом одностадийного выращивания. Для этой

пленки характерным является наличие сильной узкой алмазной линии на частоте 1330 cm^{-1} , свидетельствующей о преимущественно алмазном типе составляющего ее углерода. Широкая линия в области 1580 cm^{-1} обусловлена углеродом в

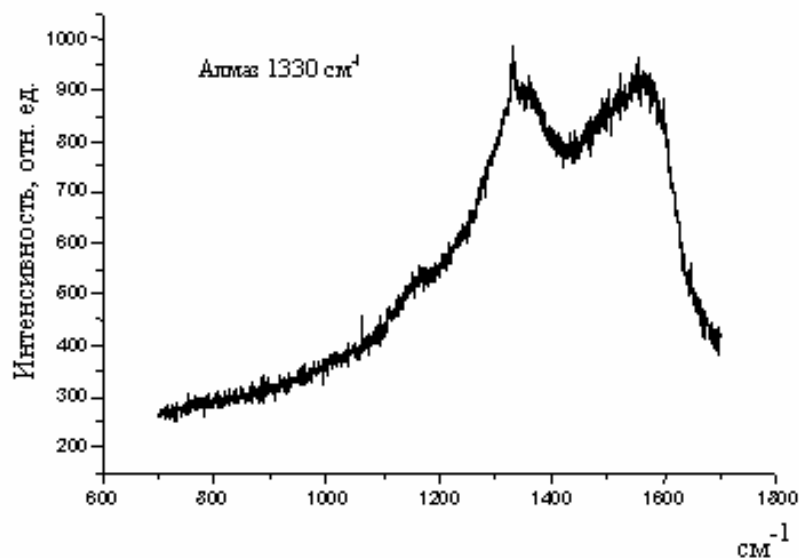


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния поликристаллической тонкой пленки алмазоподобного углерода

форме аморфизованного графита.

В спектрах комбинационного рассеяния пленок, полученных при других параметрах ростового процесса, относительные интенсивности

линий, их ширина и в определенной степени спектральное положение изменялись, свидетельствуя об изменении фазового состава пленок, размеров кристаллитов и степени аморфизации [11].

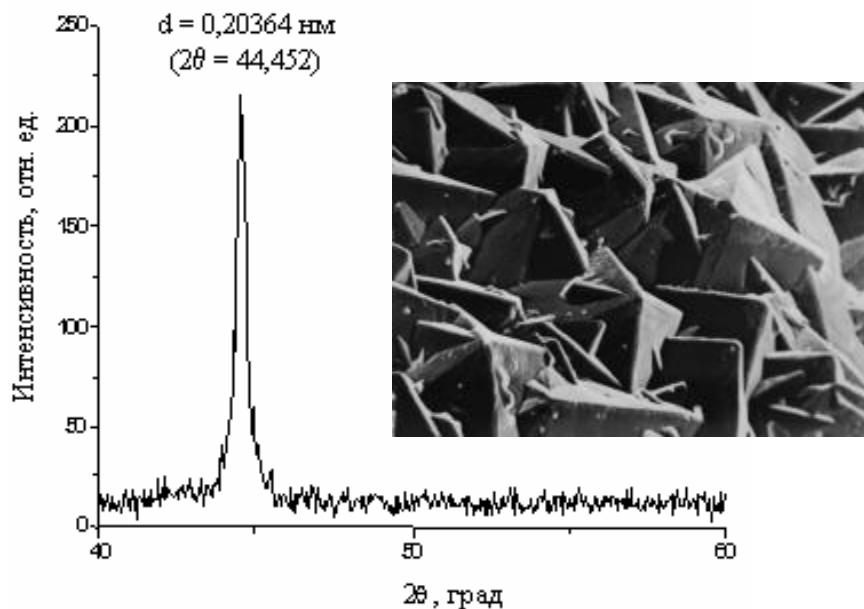


Рис. 5. Рентгенограмма тонкой пленки алмазоподобного углерода

Выводы о фазовом составе, сделанные на основе данных комбинационного рассеяния света были подтверждены рентгеновскими исследованиями и электронной микроскопией высокого разрешения. На рентгенограммах наблюдается дифракционный максимум ($d = 0.20364 \text{ nm}$), соответствующий структуре алмаза (рис. 5). Результаты

исследования поверхности углеродных пленок (рис. 6) свидетельствуют о глобулярной стадии роста с поверхностным размером частиц 50 nm и высотой 5 nm . Средняя высота неровностей поверхности составляет $6,425 \text{ nm}$.

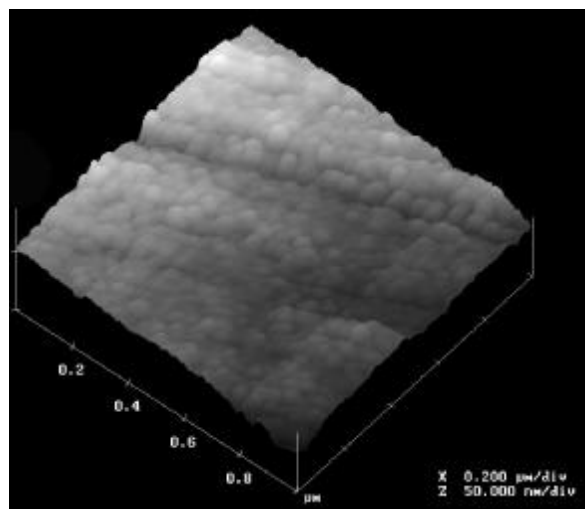


Рис. 6. Снимок поверхности углеродной пленки

Для алмаза характерны следующие стадии роста: глобулярная; образования граней $\{100\}$ на глобулах; геометрического отбора; первичной аксиальной текстуры $\langle 100 \rangle$; вторичной конической текстуры $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. В зависимости от температуры стадии роста получают неодинаковое развитие. В низкотемпературной области рост ограничивается глобулярной стадией. Толщина слоя алмаза глобулярного строения может изменяться от десятков нанометров до десятков микрометров в зависимости от условий получения. Управляя характеристиками ионного распыления, параметрами процесса выращивания можно регулировать содержание углеродных фаз в тонких пленках.

Углеродные пленки различных структурных модификаций перспективны в качестве основы для создания эффективных катодов, использующих

явление полевой эмиссии электронов [12]. Такая эмиссия происходит без дополнительного нагрева катода, что позволяет получить поток электронов с низкими начальными скоростями и в результате существенно упростить конструкцию электровакуумных устройств.

Возможность использования в качестве источника электронов алмазных материалов базируется на присущем им свойстве отрицательного электронного сродства (ОЭС), которое было предсказано теоретически и обнаружено экспериментально как для монокристаллов алмаза, так и для поликристаллических алмазных пленок. Наличие ОЭС на поверхности эмиттера, в частности, означает возможность существенного снижения напряженности электрического поля, требуемого для возникновения полевой эмиссии электронов, от характерных для большин-

ства металлов и полупроводников значений 10^3 - 10^4 V/ μ m до 1-10 V/ μ m [13]. В то же время в поликристаллических алмазных пленках электропроводность может быть обусловлена различными структурными дефектами, формирующими системы дополнительных уровней в запрещенной зоне алмаза или протяженные образования из неалмазного углерода. Известно, что эмиссионные свойства алмазных пленок значительно улучшаются с увеличением их дефектности вплоть до формирования аморфного материала, существенным признаком которого остается алмазный тип гибридизации связей валентных электронов атомов углерода. Для таких эмиттеров пороговое значение напряженности электрического поля, при которой наблюдается полевая эмиссия электронов, находится в пределах от 2 до 20 V/ μ m [14].

Как показали наши исследования, практически все полученные при описанных выше условиях углеродные пленки эмитировали электроны при приложении определенной разности потенциалов между пленочным катодом и анодом. Для алмазных нанокристаллических пленок в согласии с описанными ранее экспериментами пороговая напряженность электрического поля в зазоре катод-анод, при которой наблюдалась автоэлектронная эмиссия составила 30 V/ μ m. Плотность эмиссионного тока $1.2 \cdot 10^{-5}$ A/cm². На рис. 7 представлена зависимость тока автоэлектронной эмиссии от напряженности электрического поля. Резкий рост электронного тока, так называемый порог эмиссии, наблюдается при $\sim 3 \cdot 10^5$ V/cm, хотя начальная эмиссия уже заметна при меньшей величине поля $\sim 1.5 \cdot 10^5$ V/cm.

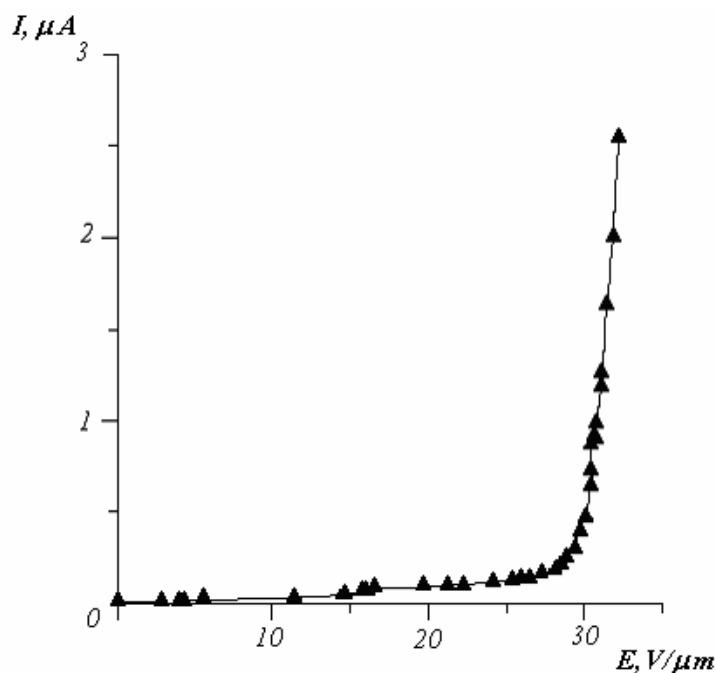


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика ненакаливаемого катода

Среди известных способов получения пленок фуллеренов термическим испарением в вакууме [15-17] недостаточно изученным выглядит испарение порошка фуллеренов пучком ускоренных электронов. При этом видится возможность проявления характерной особенности бы-

строого воздействия интенсивного пучка электронов, которая состоит во взрывном распылении порошка при котором молекулы фуллеренов могут сохранить C—C ковалентную связь. Кроме того, упрощается нанесение пленок на поверхности > 1 м², так как электронными

пучками достигаются предельно высокие удельные плотности мощности $> 109 \text{ W/m}^2$. Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в плазмохимическом реакторе дугового разряда при давлении 105 Па [18]. Из полученной сажи бензолом были выделены фуллерены. Из порошка фуллереновой смеси прессованием при давлении 32—34 kg/cm^2 изготавливалась таблетка $\varnothing 20 \text{ mm}$ и толщиной 3 mm . Фуллереновая смесь в долевом соотношении содержала 0.8 C60, 0.15 C70, 0.04 высших фуллеренов и 0.01 оксидов C60O и C70O. Предлагаемое экспериментальное устройство импульсного испарения порошка фуллереновой смеси (рис. 8) содержит плазменный источник электронов 1 [19]. Электроны испускаются плазмой магнетронного разряда с полым катодом. Инициирование и непрерывное горение разряда обеспечивается электрическим напряжением источника тока 3. Электроны током 50 mA ускоряются электродом 2 при подаче электрического

напряжения 20 kV от высоковольтного выпрямителя 4. Ускоренные электроны проникают в электромагнитную линзу 5, соединенную с блоком управления электронным лучом 6 [20]. На выходе электромагнитной линзы формируется трубчатый пучок электронов 7, который падает на графитовый коллектор 8, с возможностью быстрого радиального сужения и сведения кольцевой проекции пучка на поверхности коллектора в пятно диаметром 3 mm . Мощность пучка электронов 10^3 W . Электроны проецируются в виде кольца 9 с внешним диаметром 50 mm и внутренним 48 mm , коаксиально охватывая таблетку 10. Заслонкой 11 открывался доступ на подложку 12 испаряемым частицам, образующим пленку. Размеры подложки (аморфное стекло) составляли 30x30 cm .

Толщину пленок измеряли микроинтерферометром Линника МИИ-4. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на Фурье-КР-спектро-

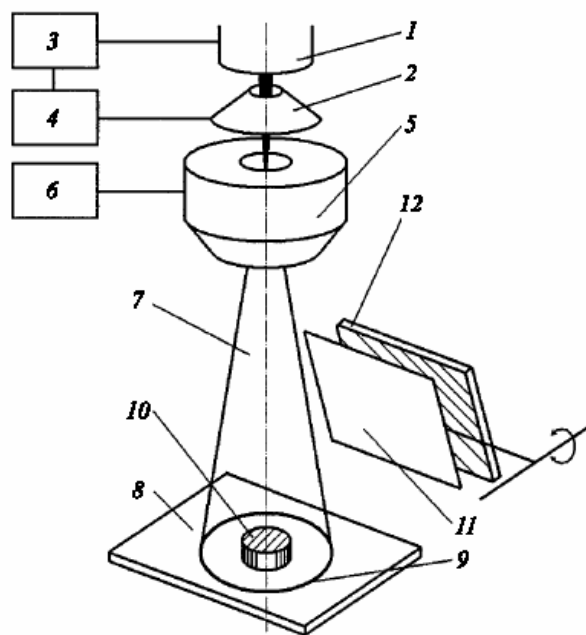


Рис. 8. Схема экспериментального устройства: 1 – плазменный источник электронов; 2 – ускоряющий электрод; 3 – источник тока разряда; 4 – высоковольтный выпрямитель; 5 – электромагнитная линза; 6 – блок управления электронным пучком; 7 – трубчатый пучок электронов; 8 – графитовый коллектор; 9 – отпечаток электронного пучка; 10 – таблетка фуллереновой смеси; 11 – заслонка; 12 – подложка.

метре RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение спектра производилось

непрерывным Yа:Nd лазером, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, мощность 10 mW . Электронные спектры поглощения растворов фуллеренов реги-

стрировали на двухлучевом спектрофотометре UVIKON 943.

Процесс испарения осуществлялся в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Сначала кольцевой отпечаток 9 электронного пучка 7 концентрировался на периферии таблетки 10, при этом заслонка 11 закрывала подложку 12 от прямого попадания испаренных

частиц углерода, хотя при температуре $\sim 1.7 \cdot 10^3$ К в зоне касания ускоренными электронами графитового держателя давление паров углерода низко и составляет 10^{-8} Па [21]. Из исходного состояния (рис. 8) трубчатый пучок электронов с помощью блока управления 6 радиально сжимался, сближаясь с таблеткой. В момент касания таблетки 10 электронами одновременно по всему периметру таблетки начинается интенсивное испарение порошка фуллереновой смеси. Заслонка 11 отводится, и покидающие зону электронного перегрева частицы свободно попадают на подложку 12, где конденсируются с образованием пленки при температуре подложки 300 К. За время ~ 1 с трубчатый пучок электронов сводится к центру таблетки, мгновенно испаряя таблетку. В момент сведения трубчатого пучка электронов в пятно таблетка 10 полностью распыляется и заслонка 11 переводится в исходное положение.

Пленка, полученная взрывным электронным испарением порошка фуллереновой смеси, имела толщину 1–2 μm и характеризовалась коричневой окраской. Площадь подложки, покрытая пленкой, составила 0.1 m^2 . Проведенные рентгеноструктурные исследования характеризуют пленки, наносимые при температуре подложки 300 К, как рентгено-аморфные. Кристаллическая структура проявляется у пленок, наносимых на подложку, нагретую до 393 К, и выдержкой свежесаженных пленок в течение 0.5 h при 373 К в вакууме.

Пленки, полученные по данной методике, растворяются в неполярных растворителях (рис. 9), что подтверждает тот факт, что испарение фуллеренов C_{60} и C_{70} происходит без разрыва C-C ковалентных связей.

В спектре комбинационного рассеяния полученной пленки наблюдаются наиболее интенсивные линии фуллеренов C_{60} (495 cm^{-1} , 1468 cm^{-1}) и C_{70} (271 cm^{-1}), а также широкие линии (рис. 10). Данный результат позволяет предположить, что состояние фуллеренов в пленке отличается от состояния в порошке. Вследствие малой толщины пленки большой вклад вносит связь молекул фуллерена с подложкой.

Способ введения элемента примеси в полость молекулы фуллерена практически не отличается от способа получения фуллерена. Известно образование фуллеренов при конденсации углеродного пара, находящегося в частично ионизованном состоянии [22,23]. Причем доминирующими факторами синтеза углеродных кластеров C_x могут выступать температура плазмы и концентрация электронов в плазме, влияющих на сечение столкновения заряженных углеродных кластеров. При этом скорость образования некоторого кластера C_{k+m} выше в случае, когда реагенты C_k и C_m несут заряд противоположного знака. Качественная оценка процесса синтеза фуллеренов в плазме показывает, что условия, упрощающие и облегчающие синтез и повышающие выход фуллеренов и их производных, в определенной мере могут проявляться при выращивании тонких пленок распылением фуллеренов ионным пучком. Особо важным является получение пленок, содержащих фуллерены и элементы примеси. Обычно выращивание тонких пленок распылением ионным пучком включает в себя физическое распыление мишени, перенос выбитых частиц к ростовой поверхности подложки и наращивание пленок заданного состава и определенной структуры. [24]. При этом распыление фуллереновых смесей ионным пучком применительно к выращиванию пленок, содержащих фуллерены, становится предпочтительным по ряду характерных факторов. Во-первых, в потоке выбитых ускоренными ионами частиц содержится значительная доля кластеров, причем разных размеров; во-вторых, реакция образования соединений в

случае реактивного распыления ионным пучком протекает на подложке; в-третьих,

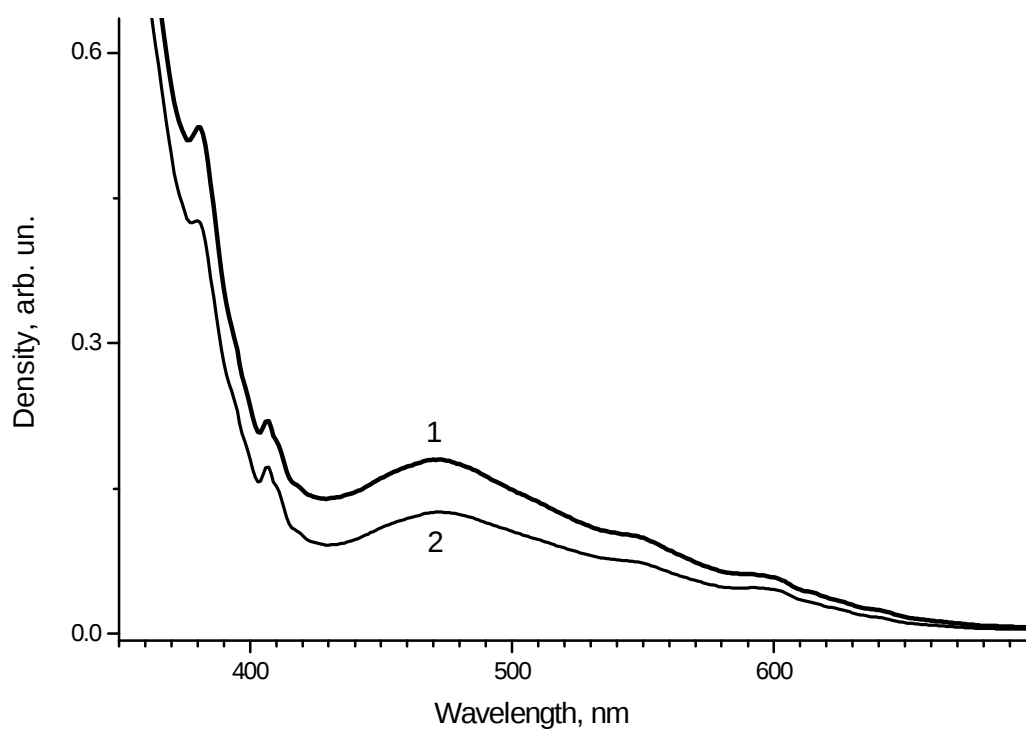


Рис. 9. Электронные спектры поглощения полученной пленки 1 и исходной смеси фуллеренов 2.

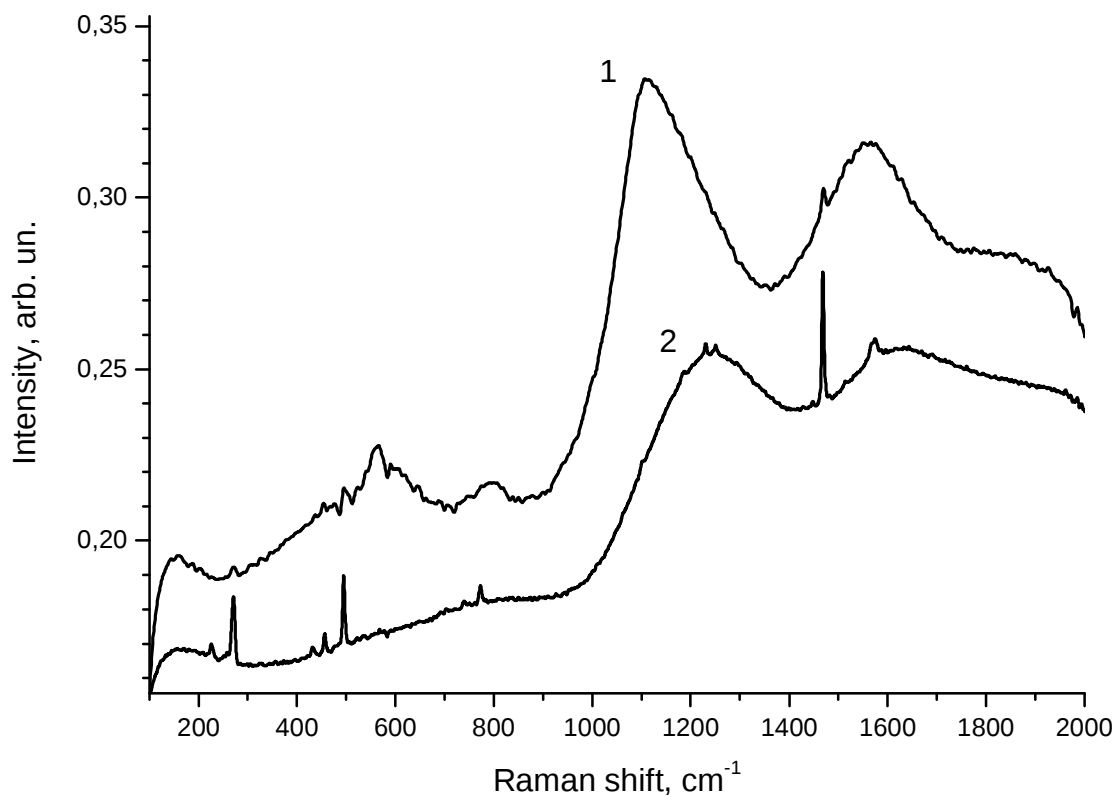


Рис. 10. Спектры комбинационного рассеяния полученной пленки 1 и исходной смеси фуллеренов 2.

заметная доля выбитых частиц покидает мишень в ионизованном состоянии; в - четвертых, наряду с распылением кластеров наблюдается ионно-электронная эмиссия и образуется определенная концентрация электронов, причем у-электроны воздействуют на процессы в растущей пленке; в-пятых, упрощается регулируемое и направленное наполнение растущей пленки элементами примеси. И наконец, немаловажно, что выбитые кластеры имеют высокую температуру $\sim (10\text{--}50)$ eV, положительно влияющую на синтез и внутреннее строение выращенных пленок, притом температура ростовой поверхности подложки остается сравнительно низкой ~ 300 К. Таким образом, коллективное сочетание и проявление факторов физического распыления вполне приемлемо и подходяще для реализации процесса синтеза фуллереновых пленок в вакууме распылением фуллереновых смесей, содержащих элементы примеси пучком ускоренных ионов.

Способность заключать внутри углеродного каркаса химические элементы является фундаментальным свойством молекул фуллеренов. Введение в молекулы фуллеренов элементов примеси существенно изменяет свойства фуллеренов, что заметно расширяет направление их практического применения.

Ниже представлено экспериментальное исследование синтеза пленок, содержащих фуллерены и элемент примеси Fe, Na, B, Gd или Se, путем распыления в вакууме $\sim 10^{-2}$ Pa пучком ионов Ag порошка фуллереновых смесей C_{60} и C_{70} , содержащих в качестве примеси один из элементов Fe, Na, Gd или Se.

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в плазмохимическом реакторе при частоте тока дугового разряда 44 kHz и давлении 10^5 Pa. Из полученной сажи бензолом были выделены фуллерены. В

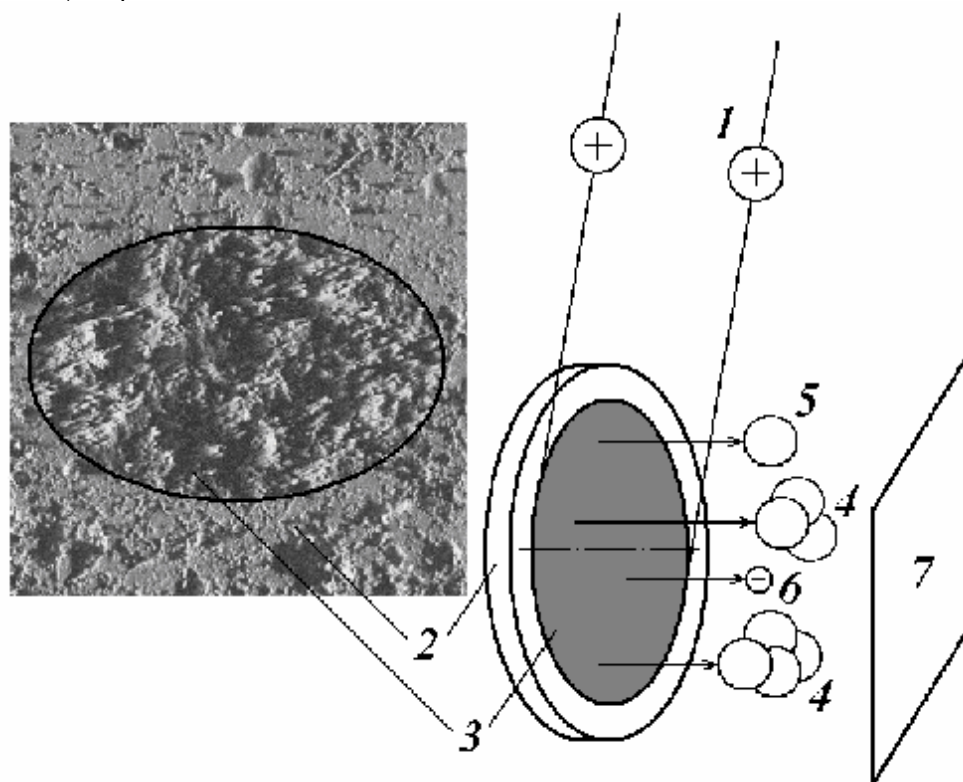


Рис. 11. Схема эксперимента: 1 — пучок распыляющих ионов аргона; 2 — мишень; 3 — отпечаток ионного пучка; 4 — разноразмерные кластеры (осколочные молекулы фуллеренов); 5 — атомы Fe, Na, B, Gd или Se; 6 — γ -электроны; 7 — подложка.

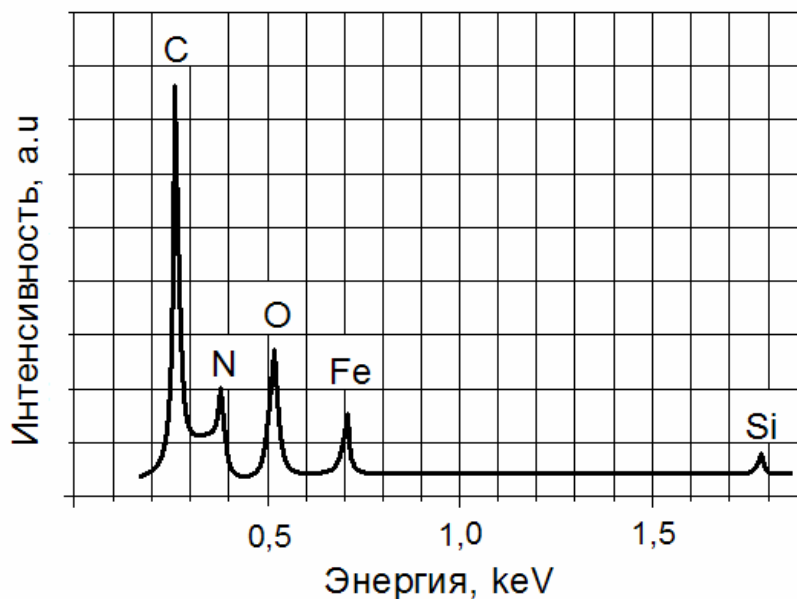


Рис. 12. Рентгеновский спектр тонкой пленки, содержащей Fe и фуллерены.

выделенную фуллереновую смесь добавляли порошок с соответствующим элементом Fe, Na, B, Gd или Se и прессованием под давлением $\sim 30 \text{ kg/cm}^2$ формовали мишени Ø20 и толщиной 3 mm.

Ростовые процессы осуществлялись в вакууме $2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ распылением мишеней пучком ускоренных ионов Ag в электровакуумной установке по схеме рис. 11.

Ионы 1 током 5-10 mA ускорялись из катодной плазмы магнетронного разряда с холодным полым катодом до энергии 5-10 keV и наклонно под углом 45-60° непрерывно со скоростью $\sim 1.5 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ в течение 8 h падали на мишень. Из пятна 3 проекции ионного пучка на мишень 2 (доза облучения $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$) непрерывно выбивается поток частиц. Выбитые прогнозируемые частицы - кластеры (осколочные молекулы фуллеренов) 4, атомы 5 (Fe, Na, B, Gd или Se), электроны 6 принимались на подложку 7 из плавного кварца, где в неравновесных условиях при температуре подложки $\sim 300 \text{ K}$ синтезировалась и наращивалась пленка толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$. Наблюдаемая электронной микроскопией (электронный сканирующий микроскоп LEO1430VP) морфология поверхности выращенных пленок характеризуется гладкой ровной

ростовой поверхностью, воспроизводящей шероховатость исходной поверхности подложки плавного кварца. Средняя высота неровностей поверхности составляет $\sim 6.5 \text{ nm}$. Проведенные рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования (дифрактометр Rigaku с $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением) характеризуют выращенные пленки как рентгеноаморфные. Пленки не растворимы в неполярных растворителях и содержат большое количество различных углеродных осколочных молекул. В спектрах комбинационного рассеяния отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям молекул C_{60} и C_{70} . Однако масс-спектральные исследования пленок (времяпролетный масс-спектрометр с лазерной ионизацией Bruker BIFLEX™ III) показали, что в состав пленок входят молекулы C_{60} и C_{70} . Тем самым подтверждается синтез фуллеренов в условиях слияния кластеров (осколочных молекул фуллеренов) при их торможении на ростовой поверхности подложки. Кроме того, молекулы пленки отличаются низкой летучестью по сравнению с летучестью исходной смеси фуллеренов. Исходя из этого, предполагается, что фуллерены в пленках находятся в полимерном состоянии. Стимулирующим фактором полимеризации являются γ -электроны,

выбиваемые с мишени и непрерывно облучающие наращиваемую пленку.

Рентгеноспектральный анализ (энергодисперсионный анализатор INCA Energy 300 Oxford Instruments) показывает, что на рентгеновских спектрах отмечаются рефлексы, соответствующие внесенным в фуллереновую смесь элементам примеси Fe, Na, B, Gd или Se, которые свидетельствуют о стабильном переносе этих элементов в процессе распыления мишеней и наполнении ими наращиваемой пленки. Наряду с C, Fe, Na, B, Gd и Se заметны рефлексы, соответствующие N, O и Si. В качестве примера на рис. 12 представлен рентгеновский спектр от пленки, выращенной распылением пучком ионов мишени из фуллереновой смеси, содержащей Fe. Наличие рефлексов Si и O связано с влиянием подложки. Кроме того, присутствие O наряду с N объясняется их адсорбцией на поверхность пленки, что является следствием высокой поверхностной активности пленки [25]. Управляя характеристиками ионного распыления и параметрами процесса наращивания, можно, что особенно важно, не только синтезировать фуллерены в наращиваемой пленке, но и регулировать содержание в пленках элементов примеси.

Результаты исследования морфологии поверхности (рис. 11) исходных мишеней 2 и мишеней, подвергнутых распылению 3, иллюстрируют то, что за сравнительно короткое время 8 h распыления пучком ускоренных ионов микрорельеф поверхности мишеней претерпевает заметные изменения. По направлению падения ионного пучка наблюдается неравномерное растравление порошка фуллереновой смеси. Развивается рельеф с характерным столбчатым строением (рис. 11,3), указывая на "холодное", не тепловое разрушение поражаемой распыляющим ионным пучком поверхности мишени механически сдавленного порошка фуллереновой смеси.

Заключение

Электродная схема магнетронного разряда с полым катодом позволяет более рационально решить задачу генерирования сильноточных ионных пучков с низкой ценой извлеченного иона и электронных пучков с высокой энергетической эффективностью. Рассмотренные свойства разряда позволяют получать плазму более высокой плотности и выявляют широкие возможности применения, такие как формование (затачивание) ионным распылением вольфрамовых острий (игл), эффективное генерирование атомарного водорода высокотемпературной активацией молекулярного водорода, что особенно важно при выращивании тонких пленок алмазоподобного углерода и обработки поверхностей полупроводников.

Предложен способ выращивания тонких пленок углерода различных структурных модификаций распылением ионным пучком. Показано, что распыление графита ионным пучком и воздействие на структуру углеродного конденсата либо ионным, либо электронным пучками обеспечивает необходимые условия образования алмазной фазы и может быть использовано для выращивания тонких пленок алмазоподобного углерода или карбина при низких температурах и давлениях. Рассмотрен фазовый состав, внутреннее строение, морфология поверхности и автоэмиссионные свойства полученных углеродных пленок. Установлено, что дополнительное воздействие на структуру углеродного конденсата ионным или электронным пучками приводит к образованию кристаллических фаз в тонких пленках. В низкотемпературной области рост ограничивается глобулярной стадией с высокой концентрацией рентгеноаморфной фазы. Выращенные тонкие углеродные пленки различной структурной модификации (алмаз, карбин) пригодны для использования в качестве теплоотводящих, эмиссионных и защитных покрытий. На их основе изготовлены тонкопленочные полевые катоды со сравнительно высокой эффективностью автоэлектронной эмиссии.

Взрывным испарением порошка фуллереновой смеси при температурах

испарения $> 1.7 \cdot 10^3$ К, существенно превышающих температуру сублимации фуллерена $(7.23—7.73) \cdot 10^2$ К, можно формировать пленки фуллеренов. Такие условия получения пленок фуллеренов впервые достигнуты при быстром сведении трубчатого пучка электронов в пятно. На выходе задействованного в эксперименте плазменного электронного источника получены пучки электронов током > 1 А, что открывает возможность нанесения пленок фуллеренов на поверхности $> 1 \text{ м}^2$ благодаря увеличению мощности пучка $> 20 \text{ kW}$ и соответственно количества испаряемого порошка.

Таким образом, "разъединение" углеродных каркасов фуллереновых молекул физическим распылением ионным пучком порошка смеси фуллеренов, содержащих элементы примеси, выбивание и перенос кластеров (осколочных молекул) и элементов примеси на ростовую поверхность подложки подтверждают возможность "замыкания" углеродных каркасов на подложке с образованием молекул фуллеренов и формированием пленок, содержащих фуллерены и элементы примеси. На такой механизм процесса выращивания распылением ионным пучком молекул фуллерена при известной неопределенности выбивания и переноса углеродных каркасов C_{60} и C_{70} ($\varnothing \sim 0.71 \text{ nm}$) указывает обнаружение осколочных молекул в выращенной пленке и молекул синтезированных фуллеренов C_{60} и C_{70} . При этом велика вероятность образования на подложке пленок эндоэдральных фуллеренов. Не входящие в каркас элементы примеси могут образовывать экзоэдральные фуллерены. Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке и Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН (проект №49).

Список литературы

[1] Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. М., 2002. 325 с.

- [2] Regis E., Chimsky M. Nano: The emerging science of nanotechnology. 1996. 436 p.
- [3] Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. // Carbon. 1997. V.35. P. 1654-1658.
- [4] Вечерин П.П., Журавлев В.В., Квасков В.Б. и др. Природные алмазы России. М.: Полярон, 1997. 304 с.
- [5] Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: «Экзамен», 2005. 688 с.
- [6] Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. 207 с.
- [7] Завьялов М.А., Крейнделъ Ю.Е., Новиков А.А. и др. Плазменные процессы в технологических электронных пушках. М.: Энергоатомиздат, 1989, 256 с.
- [8] Семенов А.П., Семенова И.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2001. N 9. С.69-76.
- [9] Семенов А.П., Семенова И.А. // ЖТФ. 2004. Т.74 Вып. 4. С. 102-107.
- [10] Семенов А.П., Белянин А.Ф., Семенова И.А., Пащенко П.В., Барнаков Ю.А. // ЖТФ. 2004. Т.74 Вып. 5. С. 101-104.
- [11] Семенов А.П., Семенова И.А. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 4. С. 48-52.
- [12] Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: ГИФМЛ, 1958. 243 с.
- [13] Armatunga G.A.J., Silva S.R.P. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 2529-2531.
- [14] Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 11. С. 76-81.
- [15] Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 6. С. 98-101.
- [16] Козырев С.В., Роткин В.В. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 9. С. 1409-1411.
- [17] Шпилевский Э.М., Баран Л.В., Шпилевский М.Э. // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3. No 2. С. 105-108.
- [18] Чурилов Г.Л., Федоров А.С., Новиков П.В. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. В. 8. С. 604-608.
- [19] Семенов А.П., Семенова И.А., Булина Н.В., Чурилов Г.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. В. 23. С. 89-94.

- [20] Григорьев Ю.В., Петров Ю.Г., Позднов В.И. // ПТЭ. 1990. № 2. С. 236-237.
- [21] Пипко АМ, Плисковский В.Я., Пенчко Е.Л. Оборудование для откачки вакуумных приборов. М.: Энергия» 1965. 464 с.
- [22] Елецкий А.В. // УФН. 1994. Т. 164. № 9. С. 1007-1009.
- [23] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 12. С. 42-47.
- [24] Семенов А.П., Семенова И.А., Булина Н.В., Чурилов Г.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. В. 23. С. 61-67.
- [25] Макарова ТЛ, Захарова И.Б., Зубкова Т.Н. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 2. С. 354-359.